

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3809390 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 09 390.1
㉑ Anmeldetag: 16. 3. 88
㉒ Offenlegungstag: 28. 9. 89

㉓ Int. Cl. 4:
C 07 D 487/04

C 07 D 471/04
C 07 D 521/00
C 07 D 207/08
A 01 N 43/90
// (C07D 487/04,
209:00,235:00)
(C07D 471/04,
235:00)C07D 221:00,
295:12,307:10,333:06,
207:325,213:24

DE 3809390 A1

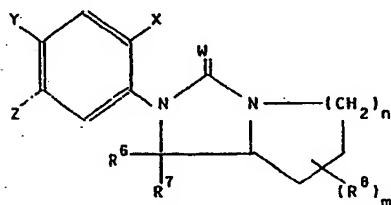
Behördenagentur

㉔ Anmelder:
Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

㉕ Erfinder:
Fränke, Wilfried, Dipl.-Chem. Dr.; Dorfmeister,
Gabriele, Dipl.-Chem. Dr.; Ganzer, Michael,
Dipl.-Chem. Dr.; Rees, Richard, Dipl.-Biol. Dr.;
Johann, Gerhard, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 1000 Berlin, DE

㉖ Perhydro-Imidazopyridine und -Pyrroloimidazole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als herbizide Mittel

Die Erfindung betrifft neue Perhydro-Imidazopyridine und -Pyrroloimidazole der allgemeinen Formel I



(1)

in der R⁶, R⁷, R⁸, W, X, Y, Z, n und m die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als herbizide Mittel.

DE 3809390 A1

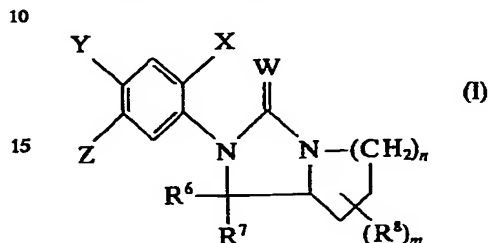
Beschreibung

Die Erfindung betrifft Perhydro-Imidazopyridine und -Pyrroloimidazole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung.

Es ist bereits bekannt, daß Imidazolidinderivate herbizide Eigenschaften besitzen (DE-OS 36 04 042). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, jedoch treten bei gewissen Kulturen Selektivitätsprobleme auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von neuen Verbindungen, die diese Nachteile nicht aufweisen und in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten überlegen sind.

Es wurde nun gefunden, daß Perhydro-Imidazopyridine und -Pyrroloimidazole der allgemeinen Formel I



in der

X ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom, ein Chloratom oder eine Gruppe NR^1R^2 ,

R^1 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_1-C_6 -Alkylrest, einen C_2-C_6 -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_2-C_6 -Alkenylrest, einen C_3-C_6 -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_3-C_6 -Alkynylrest, einen C_3-C_7 -Cycloalkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_3-C_7 -Cycloalkyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen Cyano- C_1-C_3 -alkylrest, einen $(C_1-C_4$ -Alkyl)-carbonylrest oder einen (Halogen- C_1-C_4 -alkyl)-carbonylrest,

R^2 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_1-C_6 -Alkylrest, einen C_2-C_6 -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_2-C_6 -Alkenylrest, einen C_3-C_6 -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_3-C_6 -Alkynylrest, einen C_3-C_7 -Cycloalkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_3-C_7 -Cycloalkyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen Cyano- C_1-C_3 -alkylrest, einen $(C_1-C_4$ -Alkyl)-carbonylrest oder einen (Halogen- C_1-C_4 -alkyl)-carbonylrest,

R^1 und R^2 gemeinsam mit dem benachbarten Stickstoffatom einen drei- bis sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring bilden, bei dem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist,

Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,

Z ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Trihalogenmethylrest oder eine der Gruppen $-OR^3$, $-SR^3$, $-NHR^3$, $-N(R^3)_2$, $-SOR^4$, $-SO_2R^4$ oder $-CO_2R^5$,

R^3 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_{12} -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_1-C_{12} -Alkylrest, einen C_2-C_6 -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_2-C_6 -Alkenylrest, einen C_3-C_8 -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Cycloalkylrest, einen C_5-C_8 -Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_5-C_8 -Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_1-C_8 -Alkoxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_1-C_8 -Alkoxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_2-C_8 -Alkenyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_2-C_8 -Alkenyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_3-C_8 -Alkynyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Alkynyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_6 -Cycloalkyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_6 -Cycloalkyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Cycloalkenylloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Cycloalkenylloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_1-C_4 -Alkylsulfonylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_1-C_4 -Alkylsulfonylrest, einen Phenylsulfonylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Halogen- C_1-C_4 -alkyl, Nitro, C_1-C_4 -Alkoxy oder Halogen- C_1-C_4 -alkoxy substituierten Phenylsulfonylrest, einen durch einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus substituierten C_1-C_4 -Alkylrest, einen Phenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Halogen- C_1-C_4 -alkyl, Nitro, C_1-C_4 -Alkoxy oder Halogen- C_1-C_4 -alkoxy substituierten Phenylrest, einen Phenyl- C_1-C_4 -alkylrest oder einen ein- oder mehrfach,

gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenyl-C₁—C₄-alkylrest,

R⁴ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₁₂-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₁—C₁₂-Alkylrest, einen C₂—C₆-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₂—C₆-Alkenylrest, einen C₃—C₈-Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Alkynylrest, einen C₃—C₈-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Cycloalkylrest, einen C₅—C₈-Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₅—C₈-Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₁—C₈-Alkoxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₁—C₈-Alkoxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₂—C₈-Alkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₂—C₈-Alkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₃—C₈-Alkinyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Alkinyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₃—C₆-Cycloalkyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₆-Cycloalkyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₅—C₈-Cycloalkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₅—C₈-Cycloalkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₁—C₈-Alkoxy-C₁—C₈-alkylrest, einen durch einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus substituierten C₁—C₄-Alkylrest, einen Phenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenylrest, einen Phenyl-C₁—C₄-alkylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenyl-C₁—C₄-alkylrest,

R⁵ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₈-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₁—C₈-Alkylrest, einen C₂—C₈-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₂—C₈-Alkenylrest, einen C₃—C₈-Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Alkynylrest, einen C₃—C₆-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₆-Cycloalkylrest, einen C₃—C₆-Cycloalkyl-C₁—C₃-alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₆-Cycloalkyl-C₁—C₃-alkylrest,

R⁶ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₄-Alkylrest oder einen Halogen-C₁—C₄-alkylrest,

R⁷ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₄-Alkylrest oder einen Halogen-C₁—C₄-alkylrest,

R⁸ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₄-Alkylrest oder einen Halogen-C₁—C₈-alkylrest,

W ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,

n 1 oder 2 und

m 0, 1, 2 oder 3

bedeuten, eine interessante herbizide Wirkung zeigen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können gegebenenfalls in verschiedenen enantiomeren, diastereomeren oder geometrischen Formen anfallen und sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

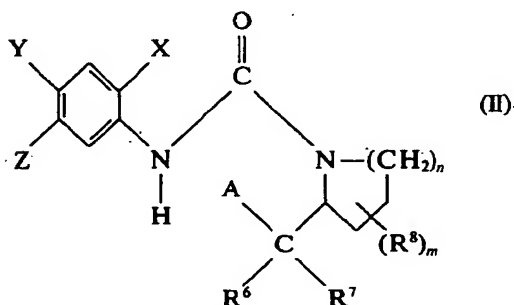
Die Bezeichnung "Halogen" umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die Bezeichnung "Halogenalkyl" besagt, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome des Alkylrestes durch Halogen ersetzt sind.

Unter einem gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus sind zum Beispiel zu verstehen Tetrahydrofuran, Tetrahydrothiophen, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Pyridin, Pyrrol.

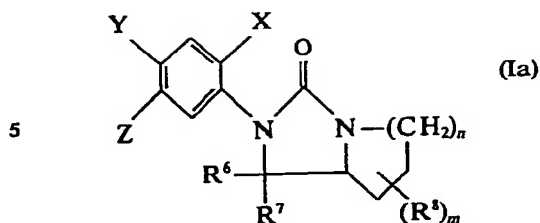
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich herstellen, indem man

(A) falls W für Sauerstoff steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



in der X, Y, Z, R⁶, R⁷, R⁸, n und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und A für ein Halogenatom oder einen p-Toluolsulfonyloxyrest steht, gegebenenfalls unter Zugabe einer anorganischen oder organischen Base cyclisiert, oder

(B) falls W für Schwefel steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel I a



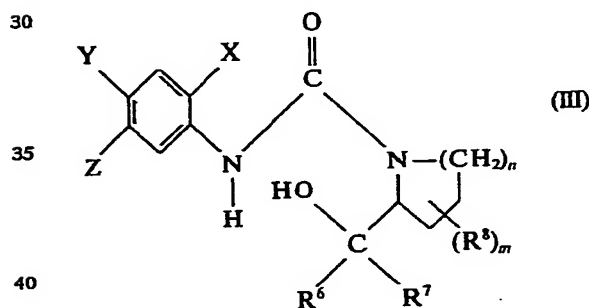
10 in der X, Y, Z, R⁶, R⁷, R⁸, n und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson's Reagenz umgesetzt.

Die Verfahrensvariante (A) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Ausgangsmaterialien in einem geeigneten Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zugabe einer anorganischen oder organischen Base bei 15 Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt aber bei Rückflußtemperatur des Lösungsmittels, zur Reaktion bringt. Die Reaktion kann auch gegebenenfalls in einem Zweiphasensystem unter Zugabe eines Phasentransferkatalysators durchgeführt werden.

Als Basen können Alkali- und Erdalkalihydroxide, Alkoholate, Alkalihydride, Alkali- und Erdalkalicarbonate und -hydrogencarbonate, tertiäre aliphatische und aromatische Amine sowie heterocyclische Basen eingesetzt werden. Beispielhaft seien Natrium- und Kaliumhydroxid, Natriummethanolat, Natriumhydrid, Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, Triethylamin und Pyridin genannt.

Als Lösungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylenchlorid oder Chloroform, Ether, wie zum Beispiel Diethylether oder Tetrahydrofuran, 25 Alkohole, wie zum Beispiel Methanol oder Ethanol, Ketone, wie zum Beispiel Aceton oder Butanon, Amide, wie zum Beispiel Dimethylformamid, oder auch Sulfoxide, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid, in Frage.

Die zur Cyclisierung benötigten Verbindungen der allgemeinen Formel II werden erhalten, indem man Verbindungen der allgemeinen Formel III



in der X, Y, Z, R⁶, R⁷, R⁸, n und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einem der üblichen Halogenierungsmittel, wie zum Beispiel Thionylchlorid, in einem geeigneten Lösungsmittel 45 oder mit Tosylchlorid unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Base in einem geeigneten Lösungsmittel zur Reaktion bringt.

Die Herstellung gemäß Verfahrensvariante (A) kann gegebenenfalls auch als Eintopfreaktion ausgehend von Verbindungen der allgemeinen Formel III ohne Isolierung der Verbindungen der allgemeinen Formel II erfolgen.

Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (B) wird zweckmäßig bei 0°C bis 150°C in einem geeigneten 50 Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, Heteroaromaten, wie zum Beispiel Pyridin, und andere gegenüber den Reaktionspartnern inerte Lösungsmittel in Frage. Gegebenenfalls können der Reaktionslösung auch Basen, wie zum Beispiel Triethylamin, zugesetzt werden. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Die bei den einzelnen Verfahrensvarianten genannten Ausgangsmaterialien sind, sofern die Herstellung nicht 55 beschrieben ist, bekannt oder lassen sich analog zu an sich bekannten Verfahren herstellen.

Die Aufarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in der üblichen Art und Weise. Eine Aufreinigung erfolgt durch Kristallisation oder Säulenchromatographie.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farblose oder schwach gelb gefärbte kristalline 60 oder zähflüssige Substanzen dar, die zum Teil gut löslich in Ethern, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Alkoholen, wie zum Beispiel Methanol oder Ethanol, halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Methylenchlorid oder Chloroform, Sulfoxiden, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid, oder Estern, wie zum Beispiel Essigester, sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern 65 und Gräsern. Ein selektiver Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist in verschiedenen Kulturen möglich, zum Beispiel in Raps, Rüben, Sojabohnen, Baumwolle, Reis, Gerste, Weizen und anderen Getreidearten. Dabei sind einzelne Wirkstoffe als Selektivherbizide in Rüben, Baumwolle, Soja und Getreide besonders geeignet. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, wie zum Beispiel Forst-, Zierge-

hölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel bei den folgenden Pflanzengattungen verwendet werden.

Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea und Chrysanthemum. 5

Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monochoria, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum und Apera. 10

Die Aufwandmengen schwanken je nach Anwendungsart im Vor- und Nachauflauf in Grenzen zwischen 0,05 bis 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defoliant, Desiccant und als Krautabtötungsmittel verwendet werden. 15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden. Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Herbizide zugesetzt werden.

Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 36, No. 12, 1987, unter dem Titel "List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts" aufgeführt sind. 20

Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle, erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu. 25

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen und Pflanzenöle. 30

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Bentonit, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein, und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze. 35

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gewichtsprozent Wirkstoff, etwa 90 bis 10 Gewichtsprozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe. 40

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können Zubereitungen der Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird. 45

Zur Herstellung der verschiedenen Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt: 50

A. Spritzpulver

1. 25 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 60 Gewichtsprozent Kaolin 55
- 10 Gewichtsprozent Kieselsäure
- 5 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und dem Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins
2. 40 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 25 Gewichtsprozent Tonmineralien 60
- 25 Gewichtsprozent Kieselsäure
- 10 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und Alkylphenylpolyglycolthern

B. Paste

- 45 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 5 Gewichtsprozent Natriumaluminiumsilikat 65

15 Gewichtsprozent Cetylpolyglycolether mit 8 Mol Ethylenoxid
 2 Gewichtsprozent Spindelöl
 10 Gewichtsprozent Polyethylenglycol
 23 Gewichtsprozent Wasser

5

C. Emulsionskonzentrat

25 Gewichtsprozent Wirkstoff
 15 Gewichtsprozent Cyclohexanon
 10 55 Gewichtsprozent Xylol
 5 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und Nonylphenylpolyoxyethylen

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen:

15

Beispiel 1

2-(4-Chlor-2-fluor-5-propinyloxyphenyl)-hexahydropyrrolo[1,2-c]imidazol-3-on

20 2,5 g 1-(4-Chlor-2-fluor-5-propinyloxyphenylcarbamoyl)-2-chlormethyl-pyrrolidin werden mit 2 g Kaliumcarbonat in 50 ml Acetonitril 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die filtrierte Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Elutionsmittel Hexan/Essigester).

Ausbeute: 1,8 g = 81% der Theorie

25 Fp.: 124° C

Das Ausgangsmaterial wurde wie folgt hergestellt.

1-(4-Chlor-2-fluor-5-propinyloxyphenylcarbamoyl)-2-chlormethyl-pyrrolidin

30 6,1 g 1-(4-Chlor-2-fluor-5-propinyloxyphenylcarbamoyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidin werden mit 2,2 g Thionylchlorid in 200 ml Methylenchlorid 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase eingengt und der Rückstand mit Isopropylether zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 3,8 g = 61% der Theorie

35 Fp.: 50° C

Analog zu diesem Verfahren wurden auch die folgenden Zwischenstufen der allgemeinen Forme II (A = Cl) hergestellt:

	X	X	Z	R ⁶	R ⁷	R ⁸	n	m	Fp (°C)
40	H	H	H	H	H	—	1	0	108
	H	Cl	H	H	H	—	1	0	92
	F	Cl	OCH ₃	H	H	—	1	0	85—86
45	F	Cl	OCH(CH ₃) ₂	H	H	—	1	0	zähes Öl
	F	Cl	O(CH ₂) ₃ CH ₃	H	H	—	1	0	zähes Öl
	F	Cl	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	—	1	0	78

50

Beispiel 2

2-(4-Chlorphenyl)-octahydro-imidazo[1,5-a]pyridin-3-on

55 4,1 g 1-(4-Chlorphenylcarbamoyl)-2-hydroxymethylpiperidin werden mit 1,8 g Thionylchlorid in 100 ml Methylenchlorid 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase eingengt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,1 g = 81% der Theorie

Fp.: 44° C

60 Analog den Beispielen 1 und 2 wurden auch die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt:

65

Beispiel Nr.	X	Y	Z	R ⁶	R ⁷	R ⁸	n	m	W	Fp (°C)
3	F	Cl	OCH ₃	H	H	—	1	0	0	97
4	F	Cl	OCH(CH ₃) ₂	H	H	—	1	0	0	zähes Öl
5	F	Cl	O(CH ₂) ₃ CH ₃	H	H	—	1	0	0	zähes Öl
6	F	Cl	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	—	1	0	0	zähes Öl
7	H	H	H	H	H	—	2	0	0	68
8	F	Cl	OSO ₂ CH ₃	H	H	—	2	0	0	97
9	F	Cl	OCH ₃	H	H	—	2	0	0	57—59
10	F	Cl	OCH(CH ₃) ₂	H	H	—	2	0	0	zähes Öl
11	F	Cl	OCH ₂ C≡CH	H	H	—	2	0	0	100
12	F	Cl	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	—	2	0	0	59

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten einer erfindungsgemäßen Verbindung.

Beispiel A

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit der aufgeführten Verbindung in einer Aufwandmenge von 3,0 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindung wurde zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigt drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzen-Selektivität bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die hohe Selektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = nicht geschädigt

4 = total vernichtet

MATCH = Matricaria chamomilla

VIOSS = Viola sp.

ABUTH = Abutilon theophrasti

PANSS = Panicum sp.

SETVI = Setaria viridis

GOSHI = Gossypium hirsutum

Erfindungsgemäße Verbindung	MATCH	VIOSS	ABUTH	PANSS	SETVI	GOSHI
Beispiel 1	4	4	4	4	4	0
Beispiel 3	4	4	4	4	4	1
Unbehandelt	0	0	0	0	0	0
Vergleichsmittel	—	—	—	—	—	—
Oxadiazon	4	4	4	4	4	4

Beispiel B

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit der aufgeführten Verbindung in einer Aufwandmenge von 3,0 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindung wurde zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigt drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzen-Selektivität in Sonnenblume bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die hohe Selektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = nicht geschädigt

4 = total vernichtet

HELAN = Helianthus annuus

SETVI = Setaria viridis

PANSS = Panicum sp.

ABUTH = Abutilon theophrasti

IPOSS = Ipomoea purpurea
 VERPE = Veronica persica

5	Erfindungsgemäße Verbindung	HELAN	SETVI	PANSS	ABUTH	IPOSS	VERPE
	Beispiel 3	1	4	4	4	4	4
10	Unbehandelt	0	0	0	0	0	0
	Vergleichsmittel						
15	Oxadiazon	4	4	4	4	4	4

Beispiel C

20 Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit der aufgeführten Verbindung in einer Aufwandmenge von 0,1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindung wurde zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigt drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzen-Selektivität in Mais bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Selektivität.

25 In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = nicht geschädigt
 4 = total vernichtet

30 ZEAMX = Zea mays
 IPOSS = Ipomoea purpurea
 POLSS = Polygonum sp.
 VIOSS = Viola sp.

35	Erfindungsgemäße Verbindung	ZEAMX	IPOSS	POLSS	VIOSS
	Beispiel 11	0	4	4	4
40	Unbehandelt	0	0	0	0
	Vergleichsmittel				
45	Oxadiazon	2	4	4	4

Beispiel D

50 Im Gewächshaus wurden die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen mit den ebenfalls erwähnten Aufwandmengen appliziert. Hierzu wurden die Wirkstoffe in ein Gefäß mit 1500 ml Wasser gegeben. Als Testpflanzenarten wurden Echinochloa crus-galli (ECHCG) nach Oryza sativa (ORYSA) im 2- bis 5-Blatt-Stadium eingesetzt. Drei Wochen nach der Applikation wurde die Schädigung der Pflanzen bonitiert, und zwar nach folgendem Schema:

55 0 = keine Schädigung
 1 = schwache Schädigung
 2 = mittlere Schädigung
 3 = starke Schädigung
 60 4 = total vernichtet
 — = nicht geprüft

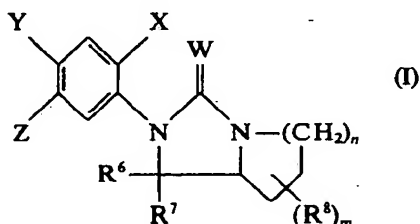
65

Erfindungsgemäße Verbindung	Wasserapplikation ppm	ORYSA	ECHCG
Beispiel 1	1	0	3
Beispiel 11	3	—	4

Wie die Tabelle zeigt, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen stark wirksam gegen ein wichtiges Reiskraut bei ausgezeichneter Selektivität gegen die Kulturpflanze.

Patentansprüche

1. Perhydro-Imidazopyridine und -Pyrroloimidazole der allgemeinen Formel I



in der

X ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom, ein Chloratom oder eine Gruppe NR^1R^2 ,

R^1 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_1-C_6 -Alkylrest, einen C_2-C_6 -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_2-C_6 -Alkenylrest, einen C_3-C_6 -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_3-C_6 -Alkynylrest, einen C_3-C_7 -Cycloalkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_3-C_7 -Cycloalkyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen Cyano- C_1-C_3 -alkylrest, einen $(C_1-C_4$ -Alkyl)-carbonylrest oder einen $(\text{Halogen-}C_1-C_4\text{-alkyl})$ -carbonylrest,

R^2 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_1-C_6 -Alkylrest, einen C_2-C_6 -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_2-C_6 -Alkenylrest, einen C_3-C_6 -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten C_3-C_6 -Alkynylrest, einen C_3-C_7 -Cycloalkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_3-C_7 -Cycloalkyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen C_5-C_7 -Cycloalkenyl- C_1-C_3 -alkylrest, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, einen Cyano- C_1-C_3 -alkylrest, einen $(C_1-C_4$ -Alkyl)-carbonylrest oder einen $(\text{Halogen-}C_1-C_4\text{-alkyl})$ -carbonylrest,

R^1 und R^2 gemeinsam mit dem benachbarten Stickstoffatom einen drei- bis sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring bilden, bei dem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist,

Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,

Z ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Trihalogenmethylrest oder eine der Gruppen $-OR^3$, $-SR^3$, $-NHR^3$, $-N(R^3)_2$, $-SOR^4$, $-SO_2R^4$ oder $-CO_2R^5$,

R^3 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_{12} -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_1-C_{12} -Alkylrest, einen C_2-C_6 -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_2-C_6 -Alkenylrest, einen C_3-C_8 -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Alkynylrest, einen C_3-C_8 -Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Cycloalkylrest, einen C_5-C_8 -Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_5-C_8 -Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_1-C_8 -Alkoxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_1-C_8 -Alkoxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_2-C_8 -Alkenyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_2-C_8 -Alkenyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_3-C_8 -Alkynyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Alkynyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_3-C_8 -Cycloalkyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C_3-C_8 -Cycloalkyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest, einen C_5-C_8 -Cycloalkenyloxycarbonyl- C_1-C_8 -alkylrest,

einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₅—C₈-Cycloalkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₁—C₈-Alkoxy-C₁—C₈-alkylrest, einen C₁—C₄-Alkylsulfonylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₁—C₄-Alkylsulfonylrest, einen Phenylsulfonylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenylsulfonylrest, einen durch einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus substituierten C₁—C₄-Alkylrest, einen Phenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenylrest, einen Phenyl-C₁—C₄-alkylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenyl-C₁—C₄-alkylrest,

R⁴ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₁₂-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₁—C₁₂-Alkylrest, eine C₂—C₆-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₂—C₆-Alkenylrest, einen C₃—C₈-Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Alkynylrest, einen C₃—C₈-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Cycloalkylrest, einen C₅—C₈-Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₅—C₈-Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₁—C₈-Alkoxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₁—C₈-Alkoxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₂—C₈-Alkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₂—C₈-Alkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₃—C₈-Alkynyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Alkynyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₃—C₆-Cycloalkyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₆-Cycloalkyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₅—C₈-Cycloalkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₅—C₈-Cycloalkenyloxycarbonyl-C₁—C₈-alkylrest, einen C₁—C₈-Alkoxy-C₁—C₈-alkylrest, einen durch einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus substituierten C₁—C₄-Alkylrest, einen Phenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenylrest, einen Phenyl-C₁—C₄-alkylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₄-alkyl, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₄-alkoxy substituierten Phenyl-C₁—C₄-alkylrest,

R⁵ ein Wasserstoffatom, eine C₁—C₈-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₁—C₈-Alkylrest, einen C₂—C₈-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₂—C₈-Alkenylrest, einen C₃—C₈-Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₈-Alkynylrest, einen C₃—C₆-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₆-Cycloalkylrest, einen C₃—C₆-Cycloalkyl-C₁—C₃-alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C₃—C₆-Cycloalkyl-C₁—C₃-alkylrest,

R⁶ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₄-Alkylrest oder einen Halogen-C₁—C₄-alkylrest,

R⁷ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₄-Alkylrest oder einen Halogen-C₁—C₄-alkylrest,

R⁸ ein Wasserstoffatom, einen C₁—C₄-Alkylrest oder einen Halogen-C₁—C₈-alkylrest,

W ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,

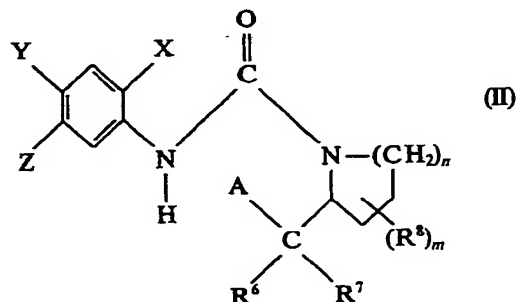
n 1 oder 2 und

m 0, 1, 2 oder 3

bedeuten,

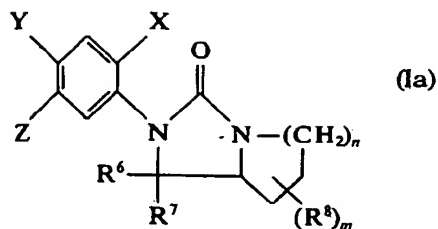
2. Verfahren zur Herstellung von Perhydro-Imidazopyridinen und -Pyrroloimidazolen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) falls W für Sauerstoff steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



in der X, Y, Z, R⁶, R⁷, R⁸, n und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und A für ein Halogenatom oder einen p-Toluolsulfonyloxystoff steht, gegebenenfalls unter Zugabe einer anorganischen oder organischen Base cyclisiert, oder

(B) falls W für Schwefel steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel I



in der X, Y, Z, R⁶, R⁷, R⁸, *n* und *m* die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson's Reagenz umgesetzt.

3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß dem Anspruch 1.

4. Verwendung von Mitteln gemäß dem Anspruch 3 zur Bekämpfung monokotyler und dikotyler Unkrautarten in landwirtschaftlichen Hauptkulturen.

5. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß dem Anspruch 1 mit Träger- und/oder Hilfsstoffen vermischt.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)